

Tertiary butoxy derivatives of phenol. (Jan Pospisil and Ludek Taimr). (1964), 2 pp. CS 111291 19640615 Patent language unavailable. Application: CS 19630223. Priority: CS 19630223. CAN 62:51378 AN 1965:51378 CAPLUS

Patent Family Information

| Patent No. | Kind | Date | Application No. | Date |
|------------|------|----------|-----------------|----------|
| CS 111291 | | 19640615 | CS | 19630223 |

| | |
|----------------------|----------|
| Priority Application | |
| CS | 19630223 |

Abstract

Alkylation of hydroquinones with tert-BuOH, catalyzed with anhyd. ZnCl₂ at 60-90°, gives products with anti-oxidant properties. Thus, 110 g. hydroquinone, 492 ml. tert-BuOH, and 230 g. molten ZnCl₂ stirred 80 min. on a boiling H₂O bath and poured into 2 l. ice-water gave 43.2 g. 4-tert-butoxyphenol, m. 153°, characterized by acetylation with Ac₂O to yield 1-acetoxy-4-tert-butoxybenzene, m. 48.5-9.5°. Similarly was obtained 0.35 g. 2,5-dimethyl-4-tert-butoxyphenol, m. 123°, from 2.76 g. 2,5-dimethylhydroquinone, 0.48 g. 2,6-dimethyl-4-tert-butoxyphenol, m. 83°, from 2.76 g. 2,6-dimethylhydroquinone (plus 3,5-dimethyl-4-tert-butoxyphenol isolated from the mother liquors), 0.6 g. 2-tert-butyl-4-tert-butoxyphenol, m. 162-2.5°, from 3.3 g. tert-butylhydroquinone, and 0.75 g. 2-tert-octyl-4-tert-butoxyphenol, m. 116.5°, from 4.45 g. 2-tert-octylhydroquinone.

Právo k využití vynálezu přísluší státu podle ustan. § 3 odst. 6 zák. č. 34/1957 Sb.

Inž. JAN POSPÍŠIL, kand. věd
a LUDEK TAIMR, prom. chem.; oba PRAHA

Způsob přípravy terc.butoxyderivátů fenolu

1

Fenolické látky obsahující v molekule vedle volné hydroxylové skupiny ještě další fenolickou skupinu ve formě etheru, eventuálně alkylskupiny vázané na uhlík mají zvýšenou odolnost proti autoxydačním přeměnám a současně schopnost reagovat s volnými radikály. Proto jsou vhodné jako prostředky přerušující nebo zpomalující volnoradikálové reakce. V literatuře byl z této skupiny sloučenin popsán terc.butylhydroxyanisol [Universal Oil Products Co., US 2 470 902 (1949); Cook G. D. aj.: J. Am. Chem. Soc. 77, 1672 (1955)]. Z hlediska modifikace specifického účinku a vlastností fenolických etherů se základním skeletem hydrochinonu bylo nutno zavést na kyslík fenolické hydroxylové skupiny objemnou alkylskupinu.

Předmětem vynálezu jsou způsoby přípravy dosud nepopsaných terc.butoxyderivátů fenolu, odvozených alkylací od hydrochinonu, 2-methylhydrochinonu, 2,5-dimethylhydrochinonu, 2,6-dimethylhydrochinonu, 2-terc.butylhydrochinonu a 2-terc.oktylhydrochinonu. Alkylací terc.butylalkoholem za katalyzování reakce bezvodým chloridem zinečnatým při teplotách 60–90° C byly připraveny 4-terc.butoxyfenol, 2-methyl-4-terc.butoxyfenol a jeho isomer 3-methyl-4-terc.butoxyfenol, 2,5-dimethyl-4-terc.butoxyfenol, 2,6-dimethyl-4-terc.butoxyfenol, 2-terc.butyl-4-terc.butoxyfenol, 2-terc.oktyl-4-terc.butoxyfenol. Při těchto alkylacích se používá terc.butylalkoholu v přebytku a působí současně jako pomocné rozpouštědlo.

2

Zpracování reakční směsi po alkylaci je jednoduché a je patrné z příkladů.

Látky popsaného typu se vyznačují stabilizačními a antioxydačními účinky a lze jich používat v širokém rozsahu koncentrací ke stabilizaci rostlinných i živočišných tuků, nasycených i nenasycených uhlovodíků a jejich směsí (např. benzínů, olejů, mazadel, monomerů apod.), citlivých organických látek různého charakteru (např. aldehydů, nenasycených alkoholů a mastných kyselin apod.) a organických polymerů, hlavně polyolefinů, polyesterů, různých typů syntetických kaučuků, polyamidů apod.

Příklady provedení

1. Směs 110 g (1 mol) hydrochinonu, 462 ml terc.butylalkoholu (4,9 molu) a 230 g (1,7 molu) taveného chloridu zinečnatého byla smíchána 80 min. na vroucí vodní lázni a potom byla přelita do 2 litrů ledové vody. Vyloučený a oddělený olej ztuhl, odsátím bylo izolováno 43,2 g (výt. 26,0 % 4-terc.butoxyfenolu; tvořícího bílé jehličky o b. t. 153° C). Acetylací acetanhydridem byl získán bílý krystalický 1-acetoxy-4-terc.butoxybenzen o b. t. 48,5–49,5° C.

2. 2,76 g (0,02 molu) 2,5-dimethylhydrochinonu bylo rozpuštěno ve 30 ml terc.butylalkoholu a alkylace byla prováděna za varu 5 hod. po přidavku 5,48 g (0,04 molu) tav. chloridu zinečnatého. Reakční směs byla po rozředění benzenem rozmíchána s vodou a po filtraci byl oddělen benzenový

roztok a neutralizován bikarbonátem za přítomnosti hydrosulfitu sodného. Po oddestilování benzenu byl získán olej, z něhož vykřystalovalo 0,35 g (výt. 9,02%) 2,5-dimethyl-4-terc.butoxyfenolu tvořícího bílé krystalky o b. t. 123° C.

3. 2,76 g (0,02 molu) 2,6-dimethylhydrochinonu bylo alkylováno za varu s 9,5 ml terc.butylalkoholu (0,1 molu) za přítomnosti 2,73 g (0,02 molu) tav. chloridu zinečnatého. Po 6 hod. byla reakční směs rozmíchána s vodou, vytřepána s benzenem a dále zpracována stejně jako v příkladě 2. Bylo izolováno 0,48 g (výt. 12,36%) 2,6-dimethyl-4-terc.butoxyfenolu, tvořícího bílé jehličky o b. t. 83° C. V matečném louhu je obsažen 3,5-dimethyl-4-terc.butoxyfenol.

4. 3,3 g (0,02 molu) terc.butylhydrochinonu bylo alkylováno za míchání 9,2 ml terc.butylalkoholu za přítomnosti 4,6 g

(0,035 molu) tav. chloridu zinečnatého. Po 1 hodině byla reakční směs přelita do 200 ml vody, oddělená olejovitá organická vrstva krystalizuje. Vyloučené krystaly byly po odsátí zbaveny strženého katalyzátoru a pomocí chromatografie na sloupci silikagelu impregnovaného formamidem bylo izolováno 0,6 g (výt. 13,5%) 2-terc.butyl-4-terc.butoxyfenolu, který tvoří bílé jemné krystalky o b. t. 162—162,5° C.

5. 4,45 g (0,02 molu) 2-terc.oktylhydrochinonu bylo alkylováno za míchání 9,5 ml (0,1 molu) vroucího terc.butylalkoholu za přítomnosti 4,6 g (0,035 molu) tav. chloridu zinečnatého. Reakční směs byla po 45 min. zpracována stejně jako v příkladě 4 a bylo izolováno 0,75 g (výt. 13,45%) 2-terc.oktyl-4-terc.butoxyfenolu, který tvoří jemné bílé jehličky o b. t. 116,5° C.

P R E D M E T P A T E N T U

Způsob přípravy terc.butoxyderivátů fenolu, zvláště 4-terc.butoxyfenolu, 2-methyl-4-terc.butoxyfenolu, 3-methyl-4-terc.butoxyfenolu, 2,5-dimethyl-4-terc.butoxyfenolu, 2,6-dimethyl-4-terc.butoxyfenolu, 2-terc.butyl-4-terc.butoxyfenolu a 2-terc.oktyl-4-terc.

butoxyfenolu alkylací příslušných fenolických surovin, vyznačený tím, že se alkyluje za přítomnosti katalyzátoru, a to bezvodého chloridu zinečnatého při teplotě 60—90° C, přičemž reakce se provádí v přebytkovém terc.butylalkoholu.

